

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/002420

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-042041  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 June 2005 (09.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 2月18日

出願番号 Application Number: 特願2004-042041

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

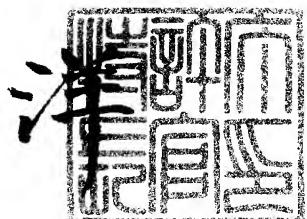
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人 Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所  
株式会社荏原製作所

2005年 5月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 040327  
【提出日】 平成16年 2月18日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C25B  
【発明者】  
　【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
　【氏名】 嘉藤 徹  
【発明者】  
　【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
　【氏名】 野崎 健  
【発明者】  
　【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所  
　【氏名】 松村 知  
【発明者】  
　【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所  
　【氏名】 山田 宏幸  
【特許出願人】  
　【識別番号】 301021533  
　【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所  
【特許出願人】  
　【識別番号】 000000239  
　【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所  
【代理人】  
　【識別番号】 100089705  
　【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区  
　【弁理士】 ユアサハラ法律特許事務所  
【選任した代理人】  
　【識別番号】 100075236  
　【弁理士】 栗田 忠彦  
【選任した代理人】  
　【識別番号】 100092015  
　【弁理士】 桜井 周矩  
【選任した代理人】  
　【識別番号】 100092886  
　【弁理士】 村上 清  
【選任した代理人】  
　【識別番号】 100102727  
　【弁理士】 細川 伸哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100112634

【弁理士】

【氏名又は名称】 松山 美奈子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114904

【弁理士】

【氏名又は名称】 小磯 貴子

【持分の割合】 50/100

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 10,500円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

**【書類名】特許請求の範囲**

**【請求項 1】**

固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とする水素製造方法。

**【請求項 2】**

電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が等モル比以上となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする請求項 1 に記載の水素製造方法。

**【請求項 3】**

電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が約 2 倍モル比となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする請求項 1 に記載の水素製造方法。

**【請求項 4】**

電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスを、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換した後にアノードと接触するようにすることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水素製造方法。

**【請求項 5】**

電解装置のアノード側排ガスに酸素又は空気を混合し、得られた混合ガスを電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入して、炭化水素含有ガスの部分酸化反応熱によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水素製造方法。

**【請求項 6】**

固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、炭化水素含有ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備し、更に、電解槽のアノード側から排出される排ガスを、電解槽のアノード側に供給される炭化水素含有ガス中に混入させる管路を具備することを特徴とする水素の製造装置。

**【請求項 7】**

水蒸気と電解槽のアノード側排ガスとの混合ガスを電解槽のアノード側に供給する管路に触媒層を配置して、炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスが、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換されるように構成したことを特徴とする請求項 6 に記載の水素の製造装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水の電気分解方法及び装置に関し、特に電力の使用を低減させることの可能な炭化水素含有ガスを利用した高温水蒸気電解法において、電極の汚染を防止する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水素製造を目的とした水の電解法には、アルカリ水電解、固体高分子水電解、高温水蒸気電解等があるが、アルカリ水電解、固体高分子水電解では電解電圧に1.8V以上を必要とするので、電気効率が80%以下である。これに対し、固体酸化物電解質を隔膜として使用して電解槽をアノード側とカソード側に仕切って、カソード側に高温の水蒸気を供給することによって、水蒸気を800°C程度の高温で電解する高温水蒸気電解法は、高温であるために水の分解に熱エネルギーが利用でき、更に電極過電圧や抵抗過電圧が低く押さえられるために、90%以上の電気効率が期待できる電解法である。さらに、最近、電解槽のアノード側に天然ガスを供給することによって、固体酸化物電解質隔膜中をカソード側からアノード側へ移動する酸素イオンをアノード側で反応させて、その化学ポテンシャルを水の分解に使用することにより、大幅に消費電力を低下させることのできる電解法が提案されている（米国特許6,051,125）。

【0003】

上記米国特許で提案されている方法では、電解槽のアノード側に天然ガスを直接供給して、アノード側に存在する酸素イオンと反応させて、その反応エネルギーをカソード側での水の分解に援用するものである。この場合、原理的にはメタンによる復極作用が水の電解電圧を下げるるので、理論電解電圧はほぼ0となる。実用的な水電解装置では、これに過電圧を加えた電圧が必要となるが、トータル電圧として約0.5Vで水電解が可能となると上記米国特許では主張している。

【0004】

本発明者らは、上記米国特許とほぼ同じ技術について以前より研究を行っていたが、上記米国特許で提案されている天然ガスのみを電解槽のアノード側に供給する方法では次のような欠陥のあることを見出した。すなわち、電解槽の運転開始当初はほぼ上記米国特許に示されている条件と同じデータが得られるが、運転を継続していると電流値が次第に低下して、やがて運転を継続できなくなった。その理由について考察した結果、電解槽のアノード側にメタンを直接供給すると、高温のアノード側でメタンが分解を起こし、分解生成物である炭素が膜状に電極を覆うことにより電極の閉塞が生じるためであることが判明した。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記に説明した生成炭素による電極の閉塞という問題を、コストをあまり掛けずに簡単な方法で防ぐ手法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決する手段を見出すべく、鋭意研究を重ねた結果、電解槽のアノード側に供給する天然ガス（炭化水素含有ガス）に水蒸気または二酸化炭素を混入させることによって、炭化水素含有ガスがアノード側で分解して生成する炭素は、直ちに水蒸気及び二酸化炭素と反応してCOまたはCO<sub>2</sub>になるため、固体炭素が電極表面に析出することを防止できることを見出した。なお、固体酸化物電解質隔膜を利用した高温水蒸気電解装置において、固体酸化物電解質隔膜を通過して電解装置のアノード側に存在する酸素イオンによっても炭素を酸化させることはできるが、酸素イオンの量に比べて還

元性ガスの量が多いため、この反応だけでは固体炭素の析出を防ぐことができない。また、炭素と水蒸気または二酸化炭素との反応により生ずるCOと水素は還元性ガスとしてアノード側の酸素イオンと反応するため、電解装置の電解電圧を下げるに寄与する。

#### 【0007】

更に、本発明者らは、上記に説明した、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解法において、電解装置のアノード側から排出される排ガスには、供給されるガス中の炭化水素等とカソード側から固体酸化物電解質隔膜を通過する酸素との反応によって生成した水蒸気及び二酸化炭素が含まれることに着目し、このアノード側排ガスを、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入させることによって水蒸気及び／又は二酸化炭素を簡単に混入させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とする水素製造方法に関する。

#### 【0009】

また、本発明は、かかる方法を実施するための装置にも関する。よって、本発明の他の態様は、固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、炭化水素含有ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備し、更に、電解槽のアノード側から排出される排ガスを、電解槽のアノード側に供給される炭化水素含有ガス中に混入させる管路を具備することを特徴とする水素の製造装置に関する。

#### 【0010】

なお、本発明方法においては、電解装置のアノード側には、炭化水素含有ガスを供給する。ここで、炭化水素含有ガスとは、天然ガスやメタン等の炭化水素を含むガスを意味する。また、本明細書で用いる「還元性ガス」という表現は、本発明にかかる水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽のアノード側に通過してくる酸素と反応して、アノード側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味する。

#### 【0011】

まず、本発明において使用される固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置の基本原理を図1を参照して説明する。

#### 【0012】

高温水蒸気電解槽113は、固体酸化物電解質の隔膜114によってアノード側115とカソード側116に仕切られている。高温水蒸気119を電解槽のカソード側116に、炭化水素含有ガス110を電解槽のアノード側115に供給して、電力117をAC-DC変換器118で直流に変換して電解槽に通電すると、カソード側116に供給された高温水蒸気119は電解作用で水素と酸素に分解される。生成した水素120が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素121は酸素イオンとなり、固体酸化物電解質の隔膜114を選択的に通過してアノード側115に移動する。ここで、アノード側115に炭化水素含有ガス110を供給すると、酸素イオン121が炭化水素含有ガスと反応して消費され、酸素イオンの濃度匀配の形成に寄与するので、水の電解に必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

#### 【0013】

本発明は、高温水蒸気電解槽のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解槽のアノード側から排出される排ガスを混入させることを特徴とする。本発明にかかる方法を図

2を参照して説明する。なお、以下においては、炭化水素ガスとして、適宜メタンを例にとって説明するが、本発明はかかる記載に限定されるものではなく、他の炭化水素ガスにも適用できる。

#### 【0014】

図2に示すシステムにおいて、炭化水素含有ガスを、上記に説明した高温水蒸気電気分解槽のアノード側に供給すると共に、高温水蒸気を電気分解槽のカソード側に供給し、電力を供給して高温水蒸気の電気分解を行う。電解槽のアノード側からは高温の排ガスが、カソード側からは高温の水素含有ガス（水素と水蒸気を含む）が生成する。本発明のシステムでは、この電解槽のアノード側から排出される高温の排ガスを、電解槽アノード側に供給される炭化水素含有ガスに混入する。

#### 【0015】

上記に説明したように、本発明方法は、電解槽のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解槽のアノード側から排出される排ガスを混入して、電解槽アノード側に供給することを特徴とするものである。これによって、混入した排ガス中に含まれる水蒸気及び二酸化炭素が、電解槽のアノード側においてメタン等の炭化水素の熱分解によって生成する炭素と直ちに反応してCO又はCO<sub>2</sub>となるため、電解槽アノード側での固体状炭素の発生を防ぎ、炭素による電極の汚染を防止することができる。

#### 【0016】

しかしながら、この場合であっても、水蒸気の添加量が不足であると、電極上に炭素皮膜が生成して障害が生ずる。理論上は、炭素皮膜の生成を防止するためには、水蒸気または二酸化炭素の合計の添加量は、電解槽アノード側に供給される炭化水素含有ガス中の炭素量（炭素原子換算モル数）と等モル量であれば、炭化水素含有ガスの炭素がすべてCOに転換される量であるので炭素の析出は起こりにくくなる。しかしながら、より確実に炭素析出を防止するためには、炭化水素含有ガスに混入する水蒸気または二酸化炭素の合計の添加量は、電解槽アノード側に供給される炭化水素含有ガス中の炭素量（炭素原子換算モル数）と等モル量以上であることが好ましい。炭化水素の炭素量と等モルよりも過剰に水蒸気を加えた場合は、メタンの炭素が二酸化炭素にまで酸化されるが、2倍モル量までは、二酸化炭素の発生に伴い水素が発生し、その水素が還元剤として酸素イオンと反応するので、エネルギーの無駄は殆ど生じない。CO+H<sub>2</sub>O→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>の反応は発熱反応であり、この反応を進行させるためにエネルギーを供給する必要はない。メタンと水とのトータルの反応であるCH<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O→CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>と、CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>→2CO+2H<sub>2</sub>の反応はやや吸熱反応であるので、反応全体を進行させるためには熱供給を行う必要があるが、この熱エネルギーは電解の時に過電圧として加えられる電気エネルギーよりも小さいために、外部より加熱する必要はない。

#### 【0017】

メタンの2倍モルの水蒸気を添加するために必要なエネルギーはかなり大きく、エネルギー消費を押さえるためには高効率の熱交換器によって、電解槽から排出される高温の排ガス（オフガス）の熱を利用することが必要となる。一方、オフガスの成分は、メタンの酸化により生じた水と二酸化炭素が2:1で存在し、かつ、未燃の還元ガス成分（メタン等の炭化水素）を含んでいる。従って、本発明方法によれば、外部から水蒸気を添加する代わりに、電解槽アノード側から排出されるオフガスを、供給炭化水素含有ガスに添加すれば、高温オフガスをそのまま使用することにより熱交換の必要がなく、オフガスに含まれる水蒸気と二酸化炭素は共に炭素の析出を押さえる作用があり、さらに未燃の還元ガス成分がメタンと共に減極作用を起こすのでエネルギーをより有効に利用することができる。

#### 【0018】

メタンと水蒸気および二酸化炭素の混合ガスは、本発明にかかる高温水蒸気電解で使用される温度（650℃～1000℃程度）では、触媒により容易に反応して、COと水素、又はCO<sub>2</sub>と水素になる。この反応を積極的に利用すれば、メタンが電極に触れる前にすべてCO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>に転換されるため、メタンが分解して電極を汚染することがな

くなる。よって、本発明の好ましい態様は、上記記載の方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスを、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換した後にアノードと接触するようにすることを更に特徴とする方法に関する。これを実現するためには、電解槽へ供給するメタンと水蒸気及び二酸化炭素の混合ガスが電極に当たる前に触媒層を通過する構造にすれば、メタンが直接電極に当たることが無く、電極汚染防止の目的を十分に達せられる。つまり、本発明にかかる電解装置においては、水蒸気と電解槽のアノード側排ガスとの混合ガスを電解槽のアノード側に供給する管路に触媒層を配置して、炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスが、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換されるように構成することがより好ましい。

#### 【0019】

上記に説明したように、メタンと水との反応による水素の生成はやや吸熱反応であることと、本発明にかかる高温水蒸気電解装置においては650～1000°Cの高温を維持させる必要があるので、0.5V程度の過電圧ではエネルギーが不足する場合がある。特に固体酸化物電解質隔膜として薄いYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）膜を採用することによって過電圧を小さくした場合などでは、水蒸気電解反応に必要な温度を維持するためにエネルギーの注入が必要となる。これを電気エネルギーで補うことは得策ではないので、メタンの燃焼エネルギーを利用することが好ましい。この場合には、メタンに酸素を加えて電解装置に供給することによって、メタンの部分酸化反応を起こさせ、この反応熱を利用するのが簡単で最も熱効率の高い方法である。この反応に必要な酸素の量はあまり多くはないので、酸素混入による危険性は殆どない。また酸素の代わりに空気を使用しても、窒素による廃熱の増加は大した大きさにはならない。さらに、この反応で生じた水蒸気とCOは電極の炭素析出防止に使われることとなるのでより好ましい。

#### 【0020】

よって、本発明の他の態様は、上記記載の水素製造方法において、電解装置のアノード側排ガスに酸素又は空気を混合し、得られた混合ガスを電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入して、炭化水素含有ガスの部分酸化反応熱によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換することを更に特徴とする方法に関する。

#### 【0021】

##### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 【0022】

図3に示す高温水蒸気電解装置によって、高温水蒸気電解による水素製造の実験を行った。図3に示す高温水蒸気電解装置1は、一端が閉じた円筒状の形状の固体酸化物電解質の隔膜3の両側に電極（アノード2及びカソード4）を取り付けたもので、電解槽5をアノード側12とカソード側11とに仕切っている。カソード側11には、生成する水素と水蒸気の混合ガスを排出する排気管6が設置されている。また、電解槽のアノード側12に、炭化水素含有ガスを導入するガス導入口7が形成されている。この構造は、固体酸化物燃料電池（SOFC）のセルとほぼ同じであり、その製作法もSOFCセルと殆ど変わりない。本実施例では、固体酸化物電解質隔膜3としてYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）の薄膜（膜厚100μm）を使用し、YSZ膜3の両側に、ともにニッケルサーメットの電極2、4を取り付け、外側の電極2をアノードと、内側の電極4をカソードとした。

#### 【0023】

電解試験は、電気炉の中に電解槽5を配置し、温度を1,000°Cに保って直流電圧13を両極に与えることにより行った。本発明方法では、常圧で、電解槽のカソード側11には水蒸気のみを、アノード側12には、メタンに対して気体体積比で2倍の模擬排ガスを混合したものを流した。模擬排ガスとしては、水蒸気、二酸化炭素、メタンを4:2:

1の割合で混合したものを供給した。実際のアノード側排ガスには、未燃ガスとしてメタンではなくメタンの反応により生じた水素とCOが含まれるが、ここではメタンで代用した。メタンの混入割合は燃料利用率を約85%と想定して決めた。なお、電解槽の外側をアノード側としたのは、アノードに析出する炭素の状態を観測しやすくするためである。

#### 【0024】

また、比較実験として、上記米国特許の方式に従い、常圧でカソード側11には水蒸気のみを、アノード側12にはメタンのみを流して実験を行った。更に、アノード側12を開放してメタンを流さない条件、すなわち通常の高温水蒸気電解法の条件を使用して比較実験を行った。実験は、電極に直流電圧を与えて電圧対電流を観測するとともに、適当な時間の電解を行った後にアノードの状態を観察した。

#### 【0025】

アノード側12にメタンを供給しない通常の水蒸気電解法では、開路電解電圧、すなわち電圧を上げていった時に電流が流れ始める電圧が約0.9Vであり、実用的な水蒸気電解電流値である $1\text{A}/\text{cm}^2$ の条件では2Vの電解電圧が必要であった。これに対し、上記米国特許の方式および本発明方法では、開路電圧が明確な値とならず、非常に小さい値の電圧で電解電流が流れ始め、電圧を上げていくとほぼ直線的に電流値が上がり、実用的な電流値である $1\text{A}/\text{cm}^2$ では1.3Vの電解電圧であった。この値は、上記米国特許明細書に定性的に記載されている事項から推定される数値と比べてかなり高い値であるが、本実施例で使用した電解槽のYSZ膜厚が $100\mu\text{m}$ と厚めであることから、妥当な値であると考えられる。しかし、本実施例で得られた電解電圧でも、天然ガスを使わない高温水蒸気電解と比べればかなり低い電解電圧となっており、原理的に米国特許の理論が正しいことを示唆している。

#### 【0026】

電解槽のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに水蒸気と二酸化炭素を混入させることによる電極汚染防止効果については、電解電圧1.3Vを長時間継続させて電流値の減少を観測することにより調べた。メタンのみを電解槽のアノード側12に供給した場合と、メタンに対して体積比2倍の模擬アノード排ガスを混合して電解槽のアノード側12に供給した場合の電流値変化は、図4のグラフで示すように、メタンのみを供給した場合には電流値が下がり続けたのに対して、模擬アノード側排ガスをメタンに混合して供給した場合には電流値はほぼ一定のままであった。また、目視による電極（アノード）の観察でも、電解槽のアノード側12にメタンのみを供給した場合には、アノードは1時間後には炭素の析出がかなり生じていることが認められたが、メタンと模擬廃ガスを混合して電解槽のアノード側12に供給した場合には、10時間後においてもきれいな表面を維持していた。

#### 【0027】

この試験結果から、電解槽のアノード側に炭化水素含有ガス（メタン）を供給する高温水蒸気電解法において、メタンのみを電解槽のアノード側に供給する方法では、数時間の電解で電極の閉塞が生じ始めるので、連続運転が困難であることが示される。しかし、メタンに水蒸気と二酸化炭素を含むアノード側排ガスを加えて電解槽のアノード側に供給した場合には、排ガスの混入量がメタンの2倍体積比程度であれば、殆ど炭素の析出による影響が生ずることなく、実用的な長時間運転が可能であることが示された。別の実験で、電解槽のアノード側12に供給するメタンに混入する水蒸気及び二酸化炭素の比を変化させて実験を行ったところ、混入する水蒸気の量がメタンの2倍体積比以下であっても、すぐに電極の閉塞が生ずることはなかったが、メタンと排ガス中の水蒸気および二酸化炭素の合計との比が等モル比の場合には、比較的短時間で閉塞の開始が認められた。これまでの試験では、メタンに添加する水蒸気と二酸化炭素の合計をメタンの2倍モル比としたときには全く炭素の析出が観測されていないので、2倍モル比の水蒸気と二酸化炭素を含むアノード側排ガスの混合が電極の閉塞防止に最も好ましい量と考えられる。これ以上の排ガスを混合することは、電極の閉塞に関しては好ましいことであっても、電解槽のアノード側に供給されるメタンの濃度が下がるために、電解電流値が大きく取れなくなるので好

ましいとは言えない。

【0028】

ちなみに、アノード側排ガスの代わりに外部から水蒸気を混合する方法では、アノードの閉塞を防止することはできるが、水から水蒸気を作つて電解槽の運転温度（650℃～1000℃程度）にまで上昇させるためのエネルギーを必要とするので、電解過電圧が小さいときには余分なエネルギーの消費となる。また本発明方法では、アノード側排ガス中に含まれる未燃ガス（残留メタン）が再使用されることとなるので、水蒸気をメタンの2倍モル混入させる場合で比較すれば、未燃ガスを約40%減らすことができる。

【0029】

本発明の各種態様は以下の通りである。

1. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とする水素製造方法。

【0030】

2. 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が等モル比以上となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする上記第1項に記載の水素製造方法。

【0031】

3. 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が約2倍モル比となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする上記第1項に記載の水素製造方法。

【0032】

4. 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスを、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換した後にアノードと接触するようにすることを特徴とする上記第1項～第3項のいずれかに記載の水素製造方法。

【0033】

5. 電解装置のアノード側排ガスに酸素又は空気を混合し、得られた混合ガスを電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入して、炭化水素含有ガスの部分酸化反応熱によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換することを特徴とする上記第1項～第4項のいずれかに記載の水素製造方法。

【0034】

6. 固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、炭化水素含有ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備し、更に、電解槽のアノード側から排出される排ガスを、電解槽のアノード側に供給される炭化水素含有ガス中に混入させる管路を具備することを特徴とする水素の製造装置。

【0035】

7. 水蒸気と電解槽のアノード側排ガスとの混合ガスを電解槽のアノード側に供給する管路に触媒層を配置して、炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスが、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換されるように構成したことを特徴とする上記第6項に記載の水素の製造装置。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明によれば、固体酸化物電解質隔膜によって電解槽をアノード側とカソード側に仕切った電解装置のアノード側に炭化水素含有ガスを供給し、カソード側に高温水蒸気を供給して水蒸気の電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、炭化水素の熱分解で析出する固体炭素による電極の閉塞を防止するとともに、反応後のアノード側排ガ

スの持つ熱とその中に含まれる未燃ガス成分を有効に利用して、効率的に水素を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明において使用する高温水蒸気電解装置の概念を示す図である。

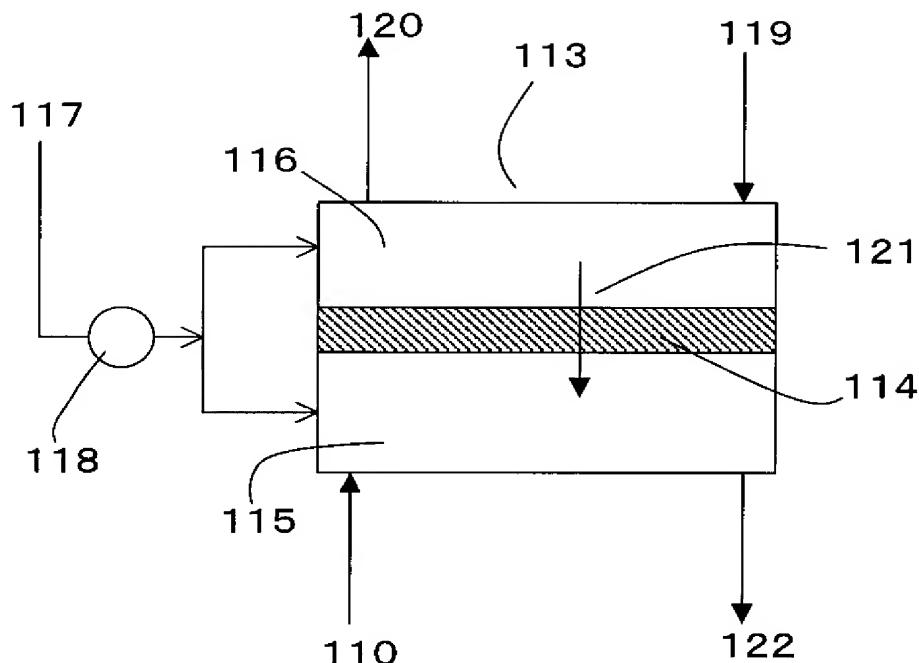
【図2】本発明の一態様にかかる水素製造方法の概念を示すフロー図である。

【図3】本発明の実施例で用いた水素製造実験装置の構造を示す図である。

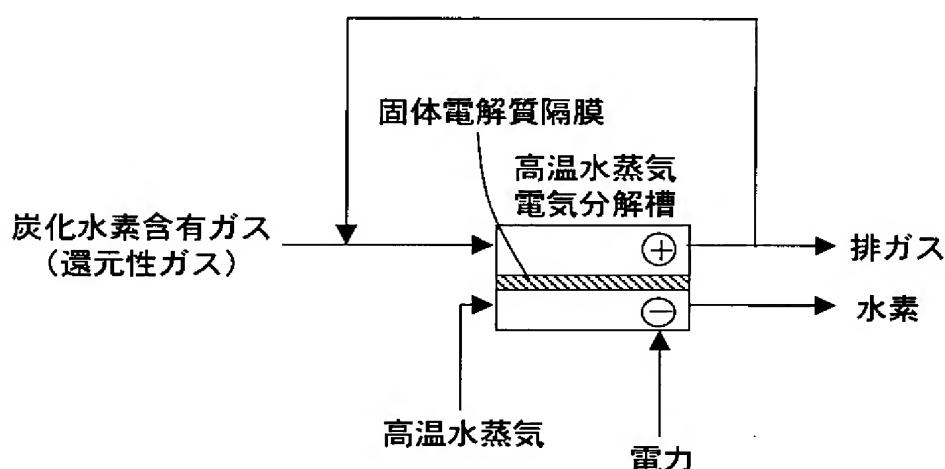
【図4】本発明の実施例の結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

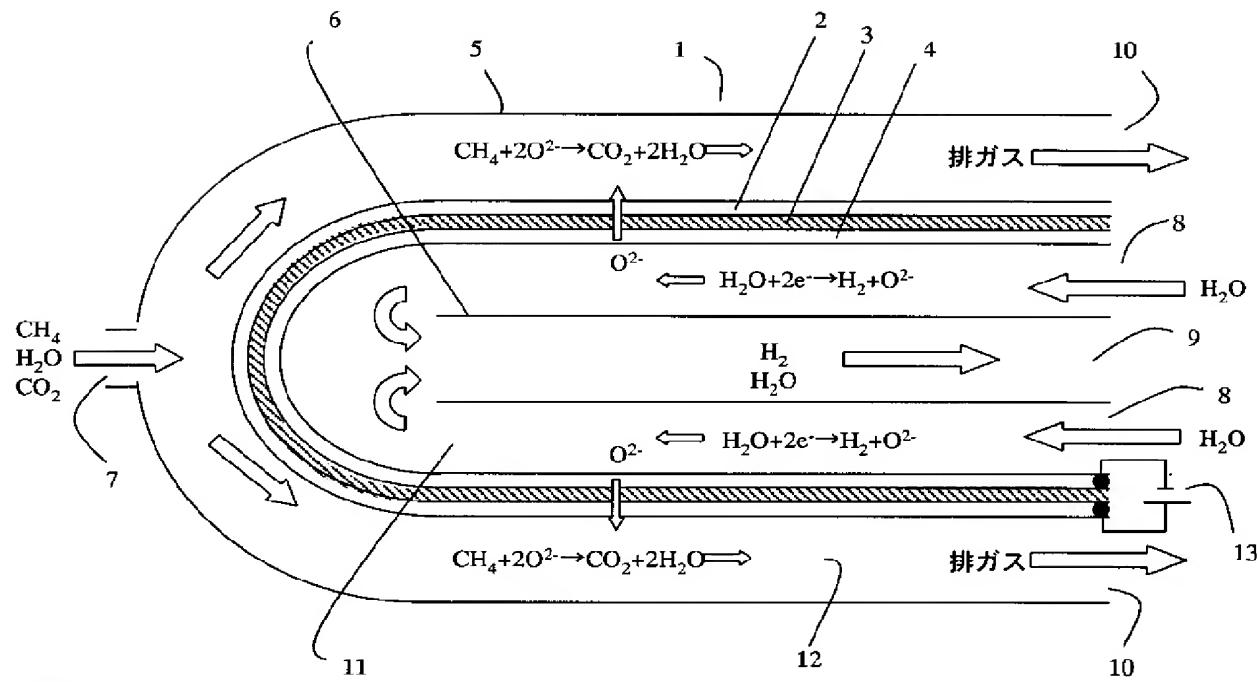
【図 1】



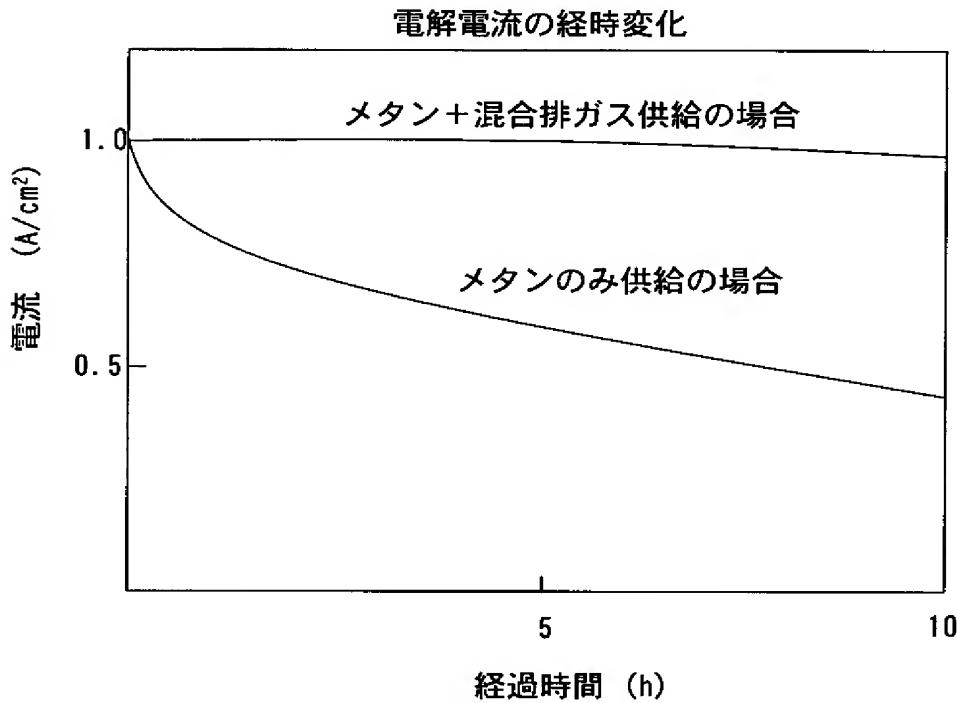
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 固体酸化物電解質を隔膜として使用して電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のアノード側に炭化水素含有ガスを供給して、炭化水素の復極作用により電解電圧を下げる水の電解に必要な電気エネルギーを低減させる方法において、炭化水素の分解で析出する固体炭素による電極の閉塞を防止するとともに、反応後のアノード側排ガスの持つ熱とその中に含まれる未燃ガス成分を有効に利用して、効率的に水素を製造する方法を提供する。

【解決手段】 本発明の一態様は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とする水素製造方法に関する。

【選択図】 図 2

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成16年 4月15日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2004-42041  
【補正をする者】  
    【識別番号】 301021533  
    【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000000239  
    【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所  
【代理人】  
    【識別番号】 100089705  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 社本 一夫  
【代理人】  
    【識別番号】 100102727  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 細川 伸哉  
    【電話番号】 03-3270-6641  
    【連絡先】 担当  
【発送番号】 026891  
【手続補正】  
    【補正対象書類名】 特許願  
    【補正対象項目名】 持分契約書  
    【補正方法】 追加  
    【補正の内容】  
        【提出物件の目録】  
        【物件名】 持分契約書 1

【物件名】

持分契約書

E-193-765 /  
040327

【添付書類】

知的財産権持分契約書

2 13

独立行政法人産業技術総合研究所（以下「甲」という。）及び株式会社 荘原製作所（以下「乙」という。）は、甲と株式会社莊原総合研究所（以下「丙」という。）で平成15年4月1日付け締結の共同研究契約書「低品位ガス利用水素製造技術の研究」（以下「本共同研究契約書」という。）第3条に基づき、甲研究員及び丙研究員が行った発明等に係る知的財産権（以下「本知的財産権」という。）の持分及び取扱いに関し、次のとおり契約する。

（知的財産権の持分）

第1条 甲及び乙は、持分を以下のとおり所有する。

発明等の名称：水素の製造方法

整理番号等：040327

持 分：甲 50%、乙 50%

（独占的実施権の付与の有無等）

第2条 甲は、乙に、独占的実施権を出願等の日から10年を経過するまでの間、付与する。

（知的財産権の管理費用）

第3条 乙は、管理に要する費用の全てを負担する。

ただし、乙が本共同研究契約書第11条の実施契約に基づき共有する本知的財産権の実施を行い実施料を支払うとき、当該知的財産権の管理に要する費用を負担した者が支払いに要した金額の証明をし、当該実施料の減額を希望する場合、甲は、乙と協議の上、当該知的財産権の管理に要した甲の持分割合分の経費を当該実施料から減額することができる。

（協議）

第4条 この契約で定めるものほか、その取扱い及びその他必要な事項については、甲乙が協議して定める。

この契約の締結を証するため、本契約書を3通（特許庁長官提出用含む）

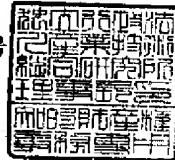
作成し、双方記名押印の上、甲及び乙それぞれ1通ずつ保有する。

平成16年2月17日



甲 住所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
氏名 独立行政法人産業技術総合研究所

理事長 吉川弘之



乙 住所 東京都大田区蒲田西町11-1  
氏名 株式会社日本摩訶子研

代表取締役社長 田正



出願人履歴

3 0 1 0 2 1 5 3 3

20010402

新規登録

5 0 3 0 6 3 7 6 6

東京都千代田区霞が関 1-3-1

独立行政法人産業技術総合研究所

0 0 0 0 0 0 2 3 9

19900831

新規登録

東京都大田区羽田旭町 11番1号

株式会社荏原製作所